

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 · BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschr**
⑩ **DE 196 49 893 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 09 J 9/02
C 09 J 11/04
C 09 J 11/06
C 09 J 11/08
C 09 J 163/00
C 09 J 171/10
H 01 L 21/58

②1 Aktenzeichen: 196 49 893.7
②2 Anmeldetag: 2. 12. 96
④3 Offenlegungstag: 5. 6. 97

DE 196 49 893 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
01.12.95 JP 313914/95
⑦1 Anmelder:
Namics Corp., Niigata, JP
⑦4 Vertreter:
HOFFMANN . EITLE, 81925 München

⑦2 Erfinder:
Komagata, Michinori, Niigata, JP; Yokoyama,
Kiminori, Niigata, JP; Tanaka, Yoshinobu, Niigata,
JP; Suzuki, Ken'ichi, Niigata, JP

⑤4 Elektrisch leitender Klebstoff und Schaltung, die diesen verwendet

⑤7 Es wird ein elektrisch leitender Klebstoff beschrieben, der umfaßt:
(A) leitfähige Teilchen mit einer Oberfläche aus mindestens einem Stoff ausgewählt aus Nickel und Nickel-Bor-Legierung, wobei die Oberfläche einer Oberflächenbehandlung mit einer Mischung aus einer Polyoxyalkylenphosphatverbindung und einem Polyoxyalkylenalkylamin oder Polyoxyalkylenalkenylamin oder einem Derivat davon unterworfen wurde;
(B) eine Epoxyverbindung, die eine Diglycidylepoxyverbindung als reaktiven Verdünner in einer Menge von 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxyverbindung, enthält; und
(C) einen Phenolharzhärter, der mindestens ein Harz ausgewählt aus einem Alkylresolphenolharz und Alkylnovolakphenolharz in einer Menge von 50 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die Gesamtmenge des Phenolharzhärters, enthält.

DE 196 49 893 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitenden Klebstoff, und insbesondere einen elektrisch leitenden Klebstoff, der ein Halbleiterelement, Chips oder Einzelteile auf eine Leiterplatte aufkleben kann ohne eine Elektromigration zu verursachen. Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Schaltung, auf die ein Halbleiterelement usw. unter Verwendung des elektrisch leitenden Klebers aufgeklebt ist.

Als eine der Fertigungstechniken für einen Halbleiter gibt es ein Verbindungssystem unter Verwendung eines Flip-Chip-Systems. In dem System wird unter Verwendung eines Halbleiterelements, in dem durch Lötplattieren ein Vorsprung ausgebildet ist, die Verbindung dieses Halbleiterelements durch das Lötmetall bewirkt. Es wurden auch Versuche unternommen, die elektronischen Teile über einen anisotropen leitfähigen Film unter Verwendung eines elektrisch leitfähigen Klebstoffes, der ein Edelmetallpulver, z. B. Silber, oder ein Pulver, bei dem Gold usw. auf die Oberfläche von Harzkugeln plattiert ist, enthält, zu verbinden.

Zur Ausbildung einer Schaltung unter Verwendung einer Leiterplatte wird ein Lötmetall zur Verbindung von Chipteilen oder Einzelteilen verwendet. Diese Teile wurden auch unter Verwendung eines elektrisch leitenden Klebstoffes anstelle des Lötmetalls verbunden. Wenn Silber als leitfähige Teilchen dieses Klebstoffes verwendet wird, wird jedoch leicht eine Elektromigration verursacht (siehe IEEE Transaction on Components, Packaging and Manufacturing Technology, Teil B, Band 17, Nr. 1, Seite 83).

Zur Zeit werden zur Verbindung elektronischer Teile eutektische Kristallstruktur-Lötmetalle aus Blei verwendet. Wenn jedoch in ausgesetzten elektronischen Geräten Lötmetalle verwendet werden, werden diese durch sauren Regen gelöst und mit Grundwasser vermischt, wodurch sich durch Verwendung des Grundwassers als Trinkwasser ein Gesundheitsproblem ergibt. Zur Durchführung der Verbindung mit einem Lötmetall wurde das Schaltbrett außerdem mit einem Lösungsmittel, wie z. B. Freon, gewaschen, um zurückgebliebenes Lötmetall und Lötkegeln zu entfernen. Die Verwendung eines solchen Detergens verursacht jedoch das Auftreten flüchtiger organischer Verbindungen (VOC), weshalb seine Verwendung in Zukunft stark beschränkt sein würde.

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung ist es, einen elektrisch leitenden Klebstoff bereitzustellen, der ein Halbleiterelement, Chip-Teile oder Einzelteile auf einem Schaltbrett aufkleben kann, keine schädlichen Metalle, wie z. B. Blei enthält, das eine Umweltverschmutzung hervorrufen kann, wenn es freigesetzt wird; der im Vergleich zu Edelmetallen, wie z. B. Gold und Platin, ein Metall verwendet, das geringe Kosten verursacht und leicht erhältlich ist; der keine Wanderung von Metallen verursacht; der kein Lösungsmittel oder nur eine geringe Menge an Lösungsmitteln enthält; und der nur geringe Veränderungen im Widerstand und stabile Leitfähigkeit zeigt, auch wenn er Hochtemperaturbedingungen nach Ausbildung eines Stromkreises unterworfen wird. Eine andere Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung ist es, eine auf einem Schaltbrett ausgebildete Schaltung bereitzustellen, die kein Waschen erfordert und eine stabile Leitfähigkeit besitzt.

Von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung wurden intensive Studien unternommen, um die obigen Aufgabenstellungen zu lösen, und als Ergebnis wurde gefunden, daß, wenn eine Verbindung eines Halbleiterelements oder elektronischer Teile mit einem Schaltbrett unter Verwendung eines elektrisch leitenden Klebstoffes, der ein oberflächenbehandeltes Metall in einem bestimmten Bereich, ein spezifisches Harz und einen Härter umfaßt, durchgeführt wird, die obigen Aufgabenstellungen erreicht werden können, wodurch die vorliegende Erfindung fertiggestellt wurde.

Der erfindungsgemäße elektrisch leitende Klebstoff umfaßt:

(A) leitfähige Teilchen mit einer Oberfläche aus mindestens einem Stoff ausgewählt aus Nickel und Nickel-Bor-Legierung, wobei die Oberfläche einer Oberflächenbehandlung mit einer Mischung aus einer Polyoxoalkylenphosphatverbindung und einem Polyoxoalkylenalkyl (oder -alkenyl)amin oder einem Derivat davon unterworfen wurde;

(B) eine Epoxyverbindung, die eine Diglycidylepoxyverbindung als reaktiver Verdünner in einer Menge von 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxyverbindung, enthält; und

(C) einen Phenolharzhärter, der mindestens ein Harz ausgewählt aus einem Alkylresolphenolharz und Alkylnovolakphenolharz in einer Menge von 50 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die Gesamtmenge des Phenolharzhärters, enthält.

Die erfindungsgemäße Schaltung umfaßt ein Halbleiterelement, Chip-Teile, Einzelteile, oder eine Kombination davon, die unter Verwendung des vorstehend genannten elektrisch leitenden Klebstoffes auf eine Leiterplatte aufgeklebt sind.

In dem erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Klebstoff sind die als Komponente (A) zu verwendenden leitfähigen Teilchen solche, in denen Metallteilchen einer Oberflächenbehandlung unterworfen wurden. Als Metallteilchen können Metallteilchen, die Nickel und/oder eine Nickel-Bor-Legierung umfassen, oder Metallteilchenoberflächen, die durch Nickel und/oder Nickel-Bor-Legierung plattiert sind, verwendet werden. Im Falle von plattierten Metallteilchen kann das Plattieren auf die Oberfläche der vorstehend genannten Metallteilchen mit einem anderen Metall oder Legierung wechselseitig erfolgen, oder es kann auf der Oberfläche von anderen Metallteilchen als den oben genannten, und vorzugsweise Kupferteilchen, durchgeführt werden. Unter Verwendung solcher Metallteilchen kann eine Klebstoffzusammensetzung erhalten werden, die Leitfähigkeit besitzt ohne eine Wanderung zu verursachen, und die wirtschaftliche Vorteile besitzt und sicher ist. Unter den Metallteilchen sind bevorzugt Teilchen von Nickel oder einer Nickel-Bor-Legierung, oder Kupferteilchen, die durch eine Nickel-Bor-Legierung plattiert sind. Im letzteren Fall wird, wenn die Plattierungsschicht dünn ist, das Basismetall während der Verwendung exponiert, wodurch leicht eine Wanderung verursacht wird, weshalb die Dicke der Plattierschicht vorzugsweise 0,1 µm oder mehr beträgt.

Die Gestalt der Metallteilchen kann kugelförmig oder schuppenförmig sein, oder eine andere Gestalt besitzen,

wie z. B. eine nadelförmige.

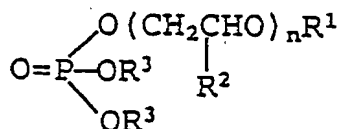
Die schuppenförmigen Metallteilchen haben an der flachen Oberfläche einen mittleren Durchmesser, d. h. einen durchschnittlichen Wert des langen Durchmessers und des kurzen Durchmessers von im allgemeinen 0,5 bis 30 µm, und vorzugsweise von 2 bis 10 µm. Wenn der mittlere Durchmesser geringer als 0,5 µm ist können die Teilchen leicht oxidiert werden wodurch die leitfähigen Teilchen in Metalloxid überführt werden, das ein isolierendes Material ist. Wenn er auf der anderen Seite 30 µm übersteigt, wird zur Zeit des Bedruckens einer Leiterplatte Klumpenbildung verursacht. Das Seitenverhältnis der Teilchen beträgt im allgemeinen 10 bis 300, und vorzugsweise 20 bis 50. Wenn das Seitenverhältnis kleiner als 10 ist, wird die Verhinderung der Sedimentation leitender Teilchen durch eine Formulierung mit schuppigen Metallteilchen unzureichend, während, wenn es 200 übersteigt, leicht eine Klumpenbildung auftritt.

Die Formulierungsmenge der schuppigen Metallteilchen beträgt, als Gesamtmenge einschließlich der leitenden Teilchen, die abhängig von der Notwendigkeit keiner Oberflächenbehandlung unterworfen wurden, im allgemeinen 2 Vol.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtvolumen der leitfähigen Teilchen, und vorzugsweise 2 bis 65 Vol.-%, und insbesondere 5 bis 40 Vol.-%. Wenn sie geringer als 2 Vol.-% ist, ist die Sedimentation der leitenden Teilchen während der Aufbewahrung beträchtlich, und der Kontaktwiderstand verändert sich im Laufe der Zeit.

Kugelförmige Metallteilchen haben eine mittlere Teilchengröße von im allgemeinen 0,1 bis 30 µm, und vorzugsweise von 1 bis 10 µm. In den kugelförmigen Metallteilchen sind kugelförmige Teilchen, die an ihrer Oberfläche nadelartige Vorsprünge besitzen, wie z. B. ein durch das Carbonylverfahren hergestelltes Nickelpulver, mitumfaßt. Wenn die mittlere Teilchengröße geringer als 0,1 µm ist, werden die thixotropen Eigenschaften sehr groß und es kann schwer eine gleichmäßige Schicht ausgebildet werden. Wenn ein elektrisch leitender Klebstoff, der solche feinkörnigen Metallteilchen enthält, mit solchen verglichen wird, die leitende Teilchen mit dem gleichen Volumenanteil enthalten, zeigt der erste Klebstoff auch einen hohen Kontaktwiderstand. Zusätzlich ist es wahrscheinlich, daß beim Aufdrucken des Klebstoffes Flecken auf der Platte bleiben. Wenn die mittlere Teilchengröße auf der anderen Seite 30 µm übersteigt, werden die Teilchen leicht abgesetzt und während der Lagerung abgeschieden. Außerdem wird beim Bedrucken leicht eine Klumpenbildung auf der Platte verursacht, wodurch die Bearbeitungseigenschaften schlecht sind. Die Formulierungsmenge der kugelförmigen Metallteilchen beträgt einschließlich der leitenden Teilchen, bei denen keine Oberflächenbehandlung durchgeführt wurde, und die abhängig von der Notwendigkeit zugefügt werden, im allgemeinen 98 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 35 bis 98 Vol.-%, und insbesondere 60 bis 95 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an leitenden Teilchen. Wenn die Menge 98 Vol.-% übersteigt, ist es wahrscheinlich, daß die leitenden Teilchen sich aus einem ungehärteten elektrisch leitenden Klebstoff oder einer leitenden Paste, die ein Lösungsmittel enthalten, absetzen.

Eines der charakteristischen erfindungsgemäßen Merkmale ist es, auf den Metallteilchen eine Oberflächenbehandlung mit einem Oberflächenbehandlungsmittel durchzuführen, das eine Mischung aus einem Polyoxyalkylenphosphat (d. h. Phosphorsäureester) Derivat und einem Polyoxyalkylenalkyl (oder -alkenyl)amin oder einem Derivat davon umfaßt, um einen Anstieg des spezifischen Widerstandes durch Oxidation der Metallteilchen bei hoher Temperatur zu verhindern.

Das Polyoxyalkylenphosphat-Derivat ist insbesondere ein durch die folgende Formel dargestelltes oberflächenaktives Mittel:



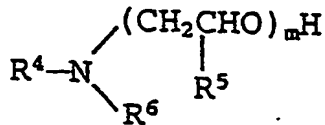
worin R¹ eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkylphenylgruppe, in der die Alkylgruppe 4 bis 12 Kohlenstoffatome besitzt, bedeutet; R² ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet; R³ ein Wasserstoffatom, eine Niederalkylgruppe oder eine (CH₂CHR²O)_nR¹-Kette bedeutet; und n eine Zahl ist, die die Gesamtzahl der CH₂CHR²O-Einheiten von 2 bis 30 ergibt.

Als R¹ können genannt werden eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, wie z. B. Octyl, Monyl, Decyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Docosyl, usw.; eine Alkenylgruppe, wie z. B. Oleyl; und eine Alkylphenylgruppe, wie z. B. Octylphenyl, Monylphenyl, Dodecylphenyl, usw. R² ist ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, und wenn n eine Pluralzahl ist, können beide im Molekül vorhanden sein. Bei mehreren R³s im Molekül können diese gleich oder verschieden sein, und können zusätzlich zum Wasserstoffatom beispielhaft dargestellt werden durch eine Niederalkylgruppe, vorzugsweise mit 1–6 C-Atomen, und insbesondere mit 1–3 C-Atomen, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, usw.; und sie können die vorstehend erwähnte (CH₂CHR²O)_nR¹-Kette darstellen. Wenn 2 oder mehrere (CH₂CHR²O)_nR¹-Ketten im Molekül vorhanden sind, können die Werte von n gleich oder verschieden voneinander sein, und n wird so gewählt, daß die Gesamtzahl von n oder die Gesamtzahl von CH₂CHR²O-Einheiten 2 bis 30, und vorzugsweise 2 bis 20 beträgt. Die Zahl der Polyoxyalkylenkohlenwasserstoffketten kann entweder 1 bis 3 sein, oder eine Mischung davon. Im folgenden wird die Polyoxyethylenkette mit "POE" abgekürzt, und die Polyoxypropylenkette als "POP", und die Zahl der Einheiten wird in Klammern angegeben.

Beispiele solcher Polyoxyalkylenphosphat-Derivate können umfassen Alkylpolyoxyalkylenphosphat, wie z. B. Bis (POE (3)laurylether)phosphorsäure, Bis(POE(5)laurylether)phosphorsäure, Tris(POE(7)tridecylether)phosphorsäure, POE (5)-cetyletherphosphorsäure, Tris (POE (8)sterylether) phosphorsäure, Bis(POE(2)POP(6)stearylether)phosphorsäure, usw., ein Alkenylpolyoxyalkylenphosphat, wie z. B. Bis (POE (5)

oleylether)phosphorsäure, und ein Alkylphenylpolyoxyalkylenphosphat, wie z. B. Bis (POE (6) octylphenylether) phosphorsäure, Bis (POE (4) nonylphenylether) phosphorsäure, Bis (POP (2) octylphenylether)phosphorsäure, usw., und Mischungen dieser Derivate, worin die Art der Alkylgruppe und/oder die Zahl der Polyoxyalkylenkohlenwasserstoffketten voneinander verschieden ist/sind, können verwendet werden.

Das Polyoxyalkylenalkyl (oder alkenyl)amin oder Derivat davon ist insbesondere ein oberflächenaktives Mittel, das durch die folgende Formel dargestellt wird:



worin R^4 eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe oder eine N-Alkylaminoalkylgruppe mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist; R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet; R^6 ein Wasserstoffatom oder eine $(\text{CH}_2\text{CHR}^5\text{O})_m\text{H}$ -Kette bedeutet; und m eine Zahl ist, die eine Gesamtzahl der $\text{CH}_2\text{CHR}^5\text{O}$ -Einheiten von 4 bis 30 ergibt.

Als R^4 können genannt werden eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, wie z. B. Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Docosyl, usw.; eine Alkenylgruppe, z. B. Oleyl; und eine N-Alkylaminoalkylgruppe wie z. B. N-Stearylaminopropyl, usw. R^5 ist ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, und wenn m eine Pluralzahl bedeutet, können sie beide im Molekül vorhanden sein. R^6 kann entweder ein Wasserstoffatom oder die vorstehend genannte $(\text{CH}_2\text{CHR}^5\text{O})_m\text{H}$ -Kette darstellen. Wenn zwei $(\text{CH}_2\text{CHR}^5\text{O})_m\text{H}$ -Ketten im Molekül vorhanden sind, können die Werte von m gleich oder verschieden voneinander sein, und m wird so gewählt, daß die Gesamtzahl von m oder die Gesamtzahl an $\text{CH}_2\text{CHR}^5\text{O}$ -Einheiten 4 bis 30, und vorzugsweise 4 bis 20 beträgt. Die Zahl der Polyoxyalkylen-Ketten kann entweder 1 bis 2 sein, oder eine Mischung davon.

Beispiele für ein solches Polyoxyalkylenalkyl (oder alkenyl) amin oder von Derivaten davon können umfassen ein Polyoxyalkylenalkylamin, wie z. B. POE(5)laurylamin, POE(10)laurylamin, POE(7)cetylamin, POE(5)stearylamin, POE(10) stearylamin, DiPOE(15) stearylamin, POP(5)stearylamin usw.; ein Polyoxyalkylenalkenylamin, wie z. B. POE(5)oleylamin, POE(15)oleylamin, POP(5)oleylamin usw.; Polyoxyalkylenalkylamin-Derivate, wie z. B. DiPOE(6)laurylpropylenamin, DiPOE(8)stearylpropylenamin usw., und Mischungen dieser Amine und/oder eines Derivates davon, worin die Art der Alkylgruppe und/oder die Zahl der Polyoxyalkylenkohlenwasserstoffketten voneinander verschieden ist/sind, können verwendet werden.

Das Mischungsverhältnis des Polyoxyethylenphosphat-Derivates und des Polyoxyethylenalkyl (oder alkenyl)amins oder Derivates davon wird vorzugsweise so festgesetzt, daß der mit der ersteren Verbindung äquivalente Säurewert und der mit der letzteren Verbindung äquivalente Aminwert gleich sind, wodurch sie sich gegenseitig neutralisieren. Das Verhältnis kann abhängig von den Arten der beiden Komponenten variieren, aber im allgemeinen liegt die letztere Verbindung in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 0,3 bis 1 Teil pro ein Teil der ersteren Verbindung vor.

Die Menge des Oberflächenbehandlungsmittels liegt im allgemeinen innerhalb des Bereiches von 1,5 bis 5 Gew.-%, und vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der der Oberflächenbehandlung zu unterziehenden Metallteilchen. Wenn die Menge geringer als 0,1 Gew.-% ist, besitzt die Oberfläche der leitenden Teilchen keine Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation, während, wenn sie 5 Gew.-% übersteigt, die Haftfestigkeit der Zusammensetzung verringert wird.

Die Oberflächenbehandlung der Metallteilchen kann durchgeführt werden, indem man das Oberflächenbehandlungsmittel mit den Metallteilchen in einem trockenen oder nassen System mischt; oder zuerst durch Nischen unbehandelter Metallteilchen, eines Epoxyharzes, eines Phenolharzes, und, wenn erforderlich, eines Lösungsmittels eine Paste herstellt, und die Paste dann mit dem vorstehend genannten Oberflächenbehandlungsmittel mischt. Die Temperatur bei der Behandlung kann Normaltemperatur oder eine unter Erwärmen ausgewählte Temperatur sein.

Die Menge der Komponente (A) beträgt in dem elektrischen leitenden Klebstoff 30 bis 45 Vol.-%, und vorzugsweise 32 bis 40 Vol.-%, was 65–85 Gew.-%, und vorzugsweise 70–80 Gew.-%, entspricht. Wenn sie geringer als 30 Vol.-% ist, ist die Menge der elektrisch leitenden Teilchen so gering, daß der spezifische Widerstand hoch wird. Wenn sie auf der anderen Seite 40 Vol.-% übersteigt, werden die Druckeigenschaften schlecht, und der Beschichtungsfilm wird nach dem Härten rau, wodurch der spezifische Widerstand hoch wird.

Erfindungsgemäß können, wenn notwendig, zusätzlich zur Komponente (A) leitende Teilchen, die Nickel und/oder Nickel-Bor-Legierung umfassen, und bei denen keine Oberflächenbehandlung unter Verwendung eines oberflächenaktives Mittels durchgeführt wurde, in der Formulierung enthalten sein. Die Gestalt und Größe der nicht behandelten elektrisch leitenden Teilchen ist die gleiche wie die für die Metallteilchen, die als Komponente (A) verwendet werden. Wenn die nicht behandelten leitenden Teilchen eine zu geringe Teilchengröße besitzen oder im Fall von schuppenförmigen leitenden Teilchen ein hohes Seitenverhältnis besitzen, wird bei einem elektrisch leitenden Klebstoff, der solche Teilchen enthält, wenn er während des Härtungsprozesses oder der Verwendung einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, der Kontaktwiderstand durch Oxidation der Oberfläche erhöht. Der Anteil von Komponente (A) zu der Gesamtmenge der leitenden Teilchen beträgt vorzugsweise 80 Gew.-% oder mehr. Wenn er geringer als 80 Gew.-% ist, kann eines der charakteristischen Merkmale der vorliegenden Erfindung, nämlich in geringe Veränderung im Widerstand, wenn der elektrisch leitende Klebstoff einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, nicht zufriedenstellend erhalten werden.

Die erfindungsgemäß verwendete Epoxyverbindung (B) wirkt als Bindemittel für den elektrisch leitenden Klebstoff, das mit dem Phenolharz (C) gehärtet wird. Im vorliegenden Anmeldungstext bedeutet der Ausdruck "Epoxyharz" ein Epoxyharz, einschließlich einer Epoxyverbindung mit 2 oder mehr Glycidylgruppen, die als reaktive Verdünner verwendet wird. Die Epoxyverbindung (B) umfaßt 20 bis 70 Gew.-%, und vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-%, eines reaktiven Verdünners vom Diglycidyl-Typ (Epoxy-Reaktivverdünner), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (B), um eine hervorragende Fließfähigkeit des ungehärteten leitenden Klebstoffes zu ergeben, der kein Lösungsmittel oder nur eine geringe Menge eines Lösungsmittels enthält, d. h. 5 Gew.-% oder weniger, und um dem elektrisch leitenden Klebstoff eine hervorragende Haftfestigkeit und nach dem Härten hervorragende mechanische Eigenschaften zu verleihen. Wenn die Mengengeringer als 20 Gew.-% ist, ist die Fließfähigkeit des Klebstoffes vor dem Härten unzureichend, wodurch die Verarbeitbarkeit schlecht ist, während, wenn sie 70 Gew.-% übersteigt, die Haftfestigkeit und die mechanischen Eigenschaften des Beschichtungsfilmes nach dem Härten schlecht werden. Die Menge des reaktiven Verdünners beträgt vorzugsweise 50 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der nachfolgend genannten Komponenten (B) und (C). Wenn die Menge 50 Gew.-% übersteigt, wird die Härtungseigenschaft verschlechtert, und der Widerstand der Klebstoffschicht nach dem Härten ist hoch und wird leicht durch die Temperatur verändert.

Als reaktiver Verdünner vom Diglycidyl-Typ (Epoxy-Typ) werden bevorzugt Diglycidylverbindungen, wie z. B. Polyethylenglycoldiglycidylether, Poly(2-hydroxypropylen) glycoldiglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether, 1,4-Cyclohexandimethanoldiglycidylether und 1,3-Bis(3-Glycidoxypentyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, weil sie dem Beschichtungsfilm nach dem Härten Flexibilität verleihen können, und es können eine hervorragende Hitzebeständigkeit (Beständigkeit im Wärmezyklus) und stabile Leitfähigkeit erhalten werden. Unter den reaktiven Verdünnern ist die Diglycidyl-Verbindung vorzugsweise in einer Menge von 35 Gew.-%, und insbesondere von 50 Gew.-%, enthalten. Als andere reaktive Verdünner vom Diglycidyl-Typ werden beispielhaft genannt Butandiol diglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether, Diglycidylanilin usw. Es kann auch eine geringe Menge eines reaktiven Verdünners vom Triglycidylether-Typ in Kombination verwendet werden, wie z. B. Trimethylolpropan triglycidylether und Glycerin triglycidylether.

Wenn erforderlich, kann ein reaktiver Verdünner vom Nonoglycidylether-Typ, wie z. B. n-Butylglycidylether usw., in Kombination verwendet werden, wenn aber die Verbindung in großer Menge verwendet wird, werden die elektrischen Eigenschaften oder die Haftfestigkeit verringert. Seine Menge beträgt deshalb im allgemeinen 10 Gew.-% oder weniger, und vorzugsweise 5 Gew.-% oder weniger.

Unter der Komponente (B) können als Epoxyverbindungen, ausgenommen der vorstehend genannte reaktive Verdünner, ein Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ, ein Epoxyharz vom Bisphenol F-Typ, ein Epoxyharz vom Novolak-Typ, ein Epoxyharz vom alicyclischen Typ, usw., einzeln oder in Kombination verwendet werden. Um dem elektrisch leitenden Klebstoff hervorragende Klebeigenschaften und mechanische Eigenschaften zu verleihen, während man den vorstehend genannten reaktiven Verdünner verwendet, ist es bevorzugt, ein Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ oder Bisphenol F-Typ zu verwenden. Um dem elektrisch leitenden Klebstoff vor der Härtung unter Verwendung des reaktiven Verdünners in einer Menge, die so gering wie möglich ist, und/oder einer zulässigen Menge an Lösungsmittel eine für das Beschichtungsverfahren geeignete Fließfähigkeit zu verleihen, ist es insbesondere bevorzugt, ein Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ oder Bisphenol F-Typ, die zu verwenden, bei Normaltemperatur in flüssigem Zustand vorliegen.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Phenolharz (C) ist ein Härtungsmittel für die Komponente (B), und bildet nach dem Härten mit dem Komponente (B) integral ein Bindemittel aus. Als Komponente (C) kann irgendein als Härtungsmittel für ein Epoxyharz verwendetes Phenolharz-Kondensat verwendet werden, und es kann vom Resol-Typ oder Novolak-Typ sein, oder ein Styrol-Hydroxystyrol-Copolymer. Um einen Klebstoff mit hervorragender Wärmezyklusbeständigkeit zu erhalten, in dem die Spannung zur Zeit des Härtens verringert ist, sind 50 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die Gesamtmenge der Binderkomponente, vorzugsweise ein Phenolharz vom Alkylresol-Typ oder vom Alkylnovolak-Typ, wie z. B. ein o-Kresol-Novolak-Phenolharz. Wenn die Mengengeringer als 50% ist, ist die Spannung bei der Härtung groß und die Wärmezyklusbeständigkeit ist schlecht. Im Fall des Phenolharzes vom Alkylresol-Typ beträgt, um hervorragende Druckeigenschaften zu erhalten, das mittlere Molekulargewicht (N_w) vorzugsweise 500 oder mehr für ein Phenolharz vom Alkyl-Novolak-Typ, und insbesondere 2000 und mehr. Wenn das mittlere Molekulargewicht geringer als 500 ist, werden die Druckeigenschaften schlechter und es kann leicht ein Fehldruck, wie z. B. ein Schmitz, verursacht werden. In dem Phenolharz vom Alkylresol-Typ oder Alkylnovolak-Typ können als Alkylgruppen solche mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen verwendet werden, und solche mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Nonyl und Decyl, sind bevorzugt.

Die Menge der Komponente (C) kann abhängig von der zu verwendenden Komponente (B) und Komponente (C) variieren, aber um nach dem Härten eine hervorragende Stabilität des Widerstandes bei hoher Temperatur zu erhalten, liegt das Gewichtsverhältnis von Komponente (B) und (C) vorzugsweise im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4, und insbesondere 4 : 1 bis 1 : 1.

Die Gesamtmenge der Komponenten (B) und (C) beträgt vorzugsweise 55 bis 70 Vol.-%, und insbesondere 60 bis 68 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des elektrisch leitenden Klebstoffes, entsprechend vorzugsweise 15—35 Gew.-%, und insbesondere 20—30 Gew.-%. Wenn sie geringer als 55 Vol.-% ist, sind die Druckeigenschaften schlecht und die Stabilität des Widerstandes bei einer hohen Temperatur wird schlecht, während, wenn sie 70 Vol.-% übersteigt, der gewünschte spezifische Widerstand nicht erhalten werden kann.

Der erfindungsgemäße elektrisch leitende Klebstoff kann als leitende Paste ohne irgendein Lösungsmittel verwendet werden, da er einen reaktiven Verdünner enthält. Abhängig vom Erfordernis wird jedoch ein Lösungsmittel zugefügt, um das Epoxyharz und das Phenolharz zu lösen, und das Material wird verwendet indem man es in die Form einer leitenden Paste bringt, in der leitende Teilchen dispergiert sind. Als Lösungsmittel können abhängig von der Art des Harzes genannt werden ein aromatischer Kohlenwasserstoff, wie z. B.

Toluol, Xylol, Mesitylen und Petralin; ein Ether, wie z. B. Tetrahydrofuran; ein Keton, wie z. B. Methylethylketon; Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Isophoron; ein Lacton, wie z. B. 2-Pyrrolidon und 1-Methyl-2-pyrrolidon; ein Etheralkohol, wie z. B. Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonoethylether und Diethylenglycolmonobutylether, und ein diesen entsprechendes Propylenglycolderivat; ein Ester, wie z. B. ein den obigen Verbindungen entsprechender Essigsäureester; ein Diester, z. B. Methylester, Ethylester usw. einer Dicarbonsäure, wie z. B. Malonsäure und Bernsteinsäure. Die Menge des zu verwendeten Lösungsmittels wird abhängig von der Art und dem Gewichtsverhältnis der verwendeten leitenden Teilchen und der organischen Harze, und dem Verfahren des Aufdrucks der leitenden Paste, usw., gewählt.

Als Dispergierhilfsmittel kann eine Aluminium-Chelatverbindung, wie z. B. Diisopropoxy(ethylacetato)aluminium; ein Titansäureester, wie z. B. Isopropyltriisostearoyltitanat; ein aliphatischer Ester einer mehrwertigen Carbonsäure; ein ungesättigtes aliphatisches Säureaminsalz; ein oberflächenaktives Mittel, wie z. B. Sorbitanmonooleat; oder eine Polymerverbindung, wie z. B. Polyesteraminsalz, eine Polyamid usw., verwendet werden.

Zusätzlich zu den vorstehenden Verbindungen können, wenn erforderlich, in den erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Klebstoff oder die leitende Paste ein Härtungskatalysator, wie z. B. ein Amin oder ein Imidazol, ein Silan-Kupplungsmittel, eine Egalisierungsmittel usw. eingearbeitet werden.

Der erfindungsgemäße elektrisch leitende Klebstoff oder die leitende Paste können hergestellt werden, indem man die einzuarbeitenden Komponenten gleichmäßig mit Mörtelmischer, einem Propellerrührer, einem Knetter, Walzen usw. mischt und dann durch eine geeignete Methode, wie z. B. Siebdruck, Tiefdruck, Dispensator usw. auf ein Substrat aufdruckt oder aufschichtet. Wenn ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, wird dieses Lösungsmittel nach dem Drucken oder Beschichten bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen verdampft. Wenn der erfindungsgemäße elektrisch leitende Klebstoff mittels einem vorstehend genannten Verfahren als solcher aufgedruckt oder aufgeschichtet wird, ist es nicht notwendig, die Stufe der Lösungsmittelfernung durchzuführen. Nach dem Drucken oder Beschichten wird das Epoxyharz gehärtet, z. B. bei 150 bis 200°C, um auf einem erforderlichen Teil der Substratoberfläche eine leitende Schaltung auszubilden.

Wie vorstehend bereits angegeben kann unter Verwendung des erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Klebstoffes eine Schaltung ausgebildet werden, in der mindestens eine Art eines Halbleiterelements, eines Chipteils und von Einzelteilen auf der Substratoberfläche miteinander verbunden sind.

Der erfindungsgemäße elektrisch leitende Klebstoff besitzt eine hervorragende Fließfähigkeit, kann durch Drucken oder Beschichten leicht auf eine Leiterplatte aufgebracht werden, verursacht auch bei angelegter Spannung keine Wanderung, und bei der Verwendung bei hoher Temperatur wenig Veränderungen im Widerstand. Außerdem ist er im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und Sicherheit von Vorteil, da er leicht erhältlich ist, Metallteilchen verwendet, die keine Umweltverschmutzung hervorrufen, und kein organisches Lösungsmittel oder nur eine geringe Menge davon verwendet.

Der erfindungsgemäße elektrisch leitende Klebstoff ist zur Verbindung oder Applikation eines Halbleiters oder von elektronischen Teilen aufgrund der vorstehend genannten Vorteile außerordentlich gut geeignet, und durch seine Verwendung ist es möglich, auf vorteilhafte Weise eine mikroelektronische Schaltung auszubilden.

Beispiele

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele näher beschrieben, wobei die vorliegende Erfindung aber nicht durch diese Beispiele beschränkt wird. In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde die Auswertung nach den nachfolgend beschriebenen Verfahren durchgeführt.

(1) Spezifischer Widerstand

Unter Verwendung eines LCR-Meters wurde ein durch Härten eines elektrisch leitenden Klebstoffs erhaltener Beschichtungsfilm bei einer Temperatur von $20 \pm 3^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von $50 \pm 15\%$ (am Anfang) gemessen. Die gleiche Messung wurde (nach Erreichen der hohen Temperatur) durchgeführt, nachdem man den Beschichtungsfilm bei 150°C 1000 Stunden lang stehen gelassen hatte.

(2) Klebefestigkeit eines Widerstandelementes

Ein Chip-Widerstand mit der Größe 3216 wurde auf ein Kupfer/laminiertes Glas/Epoxy-Substrat unter Verwendung eines elektrisch leitenden Klebstoffes aufgeklebt und der Klebstoff durch Erhitzen gehärtet. Dann wurde die Kraft, die zum Abschälen des aufgeklebten Materials erforderlich ist, gemessen, indem man es mit einer Druck-Zug-Meßvorrichtung (Typ PGD II, Handelsname, hergestellt von Marubishi Kagaku Kikai Seisakusho, Japan) vom Seitenteil her abstach und den Wert ablas.

(3) Kapazität, dielektrische Verlusttangente und Klebefestigkeit eines Kondensators

Ein laminiertes Chip-Kondensator der Größe 20125 und einem Nominalwert von 1000 pF wurde auf ein Kupfer/laminiertes Glas/Epoxy-Substrat unter Verwendung eines elektrisch leitenden Klebstoffes aufgeklebt, und der Klebstoff durch Erhitzen gehärtet. Unter Verwendung eines LCR-Meters wurde von dem so hergestellten Chip-Kondensator die Kapazität und die dielektrische Verlusttangente gemessen. Außerdem wurde die zum Abschälen des Chip-Kondensators erforderliche Kraft gemessen, indem man ihn vom Seitenteil her abstach.

(4) Thermischer Zyklus-Test

Ein auf der Oberfläche eines Substrates gehärteter elektrisch leitender Klebstoff wurde 5000 Zyklen eines thermischen Zyklus-Tests unterworfen, wobei ein Zyklus 125°C während 30 Minuten und -40°C während 30 Minuten umfaßte. Nach Beendigung des Tests wurde die Gegenwart oder Abwesenheit von Ribbildung oder Abblättern untersucht. 5

Bezugsbeispiel

Als Oberflächenbehandlungsmittel wurden 100 Gewichtsteile Tris [POE(7)tridecylether]phosphorsäure und 10 50 Gewichtsteile einer Mischung aus POE(10)stearylamin und Di-POE(10)stearylamin verwendet, die in einem Gewichtsverhältnis von 2 : 1 gemischt wurden. D.h., das Behandlungsmittel wurde so hergestellt, daß die Gesamtmenge beider Komponenten durch Verdünnen mit Methylethylketon 10 Gew.-% betrug. Das obige Oberflächenbehandlungsmittel wurde auf kugelförmige Nickelteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 5 µm unter Rühren mit einem V-Mischer in einer Menge von 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Nickelteilchen, aufgetragen. Das Rühren wurde 30 Minuten lang bei Raumtemperatur fortgesetzt, um die Oberfläche der Nickelteilchen mit dem Oberflächenbehandlungsmittel zu beschichten, und oberflächenbehandelte kugelförmige Nickelteilchen erhalten. 15

Beispiele 1 bis 7

Zur Herstellung von elektrisch leitenden Klebstoffen wurden unter Verwendung einer Dreiwalzenmühle leitende Teilchen, Epoxyharze, Phenolharze und andere Komponenten, wie in Tabelle 1 angegeben, und 1 Teil Imidazol als Härtingsbeschleuniger und 0,5 Teile Isopropyltriisostearoyltitanat als Dispersionsmittel formuliert und bis zur Gleichmäßigkeit gemischt. 20 25

Vergleichsbeispiele 1 und 2

Auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 7 wurden elektrisch leitende Klebstoffe hergestellt. Der Klebstoff des Vergleichsbeispiels 1 ist ein Klebstoff unter Verwendung von unbehandeltem Nickelpulver als Metallteilchen, und der des Vergleichsbeispiels 2 ein Klebstoff unter Verwendung eines Novolakphenolharzes, das keine Alkylgruppe im Phenolharz besitzt. 30 35 40 45 50 55 60 65

Tabelle 1

| Gewichtsteile | Beispiele | | | | | | | | | | Vergleichs- beispiele | |
|---|-----------|-----|-----|----|----|-----|-----|----|-----|----|--------------------------|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 1 | 2 |
| Oberflächen behandelte kugelf. Ni-Teilchen | *1 | 69 | 70 | 70 | 70 | 68 | 70 | 70 | 70 | | | 70 |
| Unbehandelte kugelf., Ni-Teilchen | *2 | | | | | | | | | | 69 | |
| Unbehandelte schuppenf., Ni-Teilchen | *3 | 8 | 7 | 7 | 7 | 8 | 8 | 5 | 8 | | | 5 |
| Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ | *4 | 7,5 | 7,5 | | | 4 | 7,5 | | 7,5 | | | |
| Epoxyharz vom Bisphenol F-Typ | *5 | | | 10 | 10 | 5 | 10 | | | | | 10 |
| Reaktiver Epoxyverdünner 1 | *6 | 8 | | | 4 | 5 | 8 | | 8 | | | 3 |
| Reaktiver Epoxyverdünner 2 | *7 | | 8 | | 4 | 4 | | | | | | |
| Reaktiver Epoxyverdünner 3 | *8 | | | 8 | 4 | | | | | | | |
| Reaktiver Epoxyverdünner 4 | *9 | | | | | 2 | | | | | | 5 |
| Phenolharz vom Alkylresoltyp | *10 | | | 5 | 5 | | | | | | | |
| Phenolharz vom Alkylnovolakttyp | *11 | 4 | 7,5 | | 7 | 4 | 7 | | 4 | | | |
| Phenolharz vom Novolakttyp | *12 | 3,5 | | | | 3,5 | | | 3,5 | | | 7 |
| Diethylenglycol- monobutylether | | | | | | 3 | 2 | | | | | |

Zu-
sam-
men-
setz.

(Anmerkung)

- *1 Mittlere Teilchengröße: 5 µm, hergestellt wie im Bezugsbeispiel
 *2 Mittlere Teilchengröße: 5 µm,
 *3 Mittlere Teilchengröße: 5 µm, Dicke: 0,3 µm,
 *4 Molekulargewicht (Mw): 380, flüssiger Zustand,
 *5 Molekulargewicht (Mw): 340, flüssiger Zustand,
 *6 Poly(2-hydroxypropylen) glycoldiglycidylether
 *7 1,4-Cyclohexandimethanoldiglycidyl ether,

- *8 1,3-Bis(3-glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan
- *9 Neopentylglycoldiglycidylether,
- *10 Molekulargewicht (Mw): 3000
- *11 Molekulargewicht (Mw): 600
- *12 Molekulargewicht (Mw): 550.

5

Nach Messung der Viskositäten der so hergestellten elektrisch leitenden Klebstoffe bei 25°C wurden die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse erhalten. Die Klebstoffe wurden durch Siebdruck so aufgedruckt, um die Klebstoffe an der Oberfläche eines Kupfer/laminiertes Glas/Epoxy-Substrates, auf dem ein Chip-Widerstandselement und ein laminiertes Kondensator aufgebracht waren, zu verbinden. Die Materialien wurden durch Erhitzen auf 150°C während 10 Minuten gehärtet, und die Klebefestigkeit des Chip-Widerstandselementes, die Kapazität, die dielektrische Verlusttangente und die Klebefestigkeit des laminierten Kondensators wurden gemessen. 10

Getrennt davon wurden die vorstehend genannten Mischungen ähnlich wie vorstehend beschrieben einzeln auf die Oberfläche eines Aluminiumsubstrates aufgedruckt und gehärtet. Es wurden die spezifischen Widerstände der resultierenden Proben am Anfang und nach Stehenlassen bei hoher Temperatur gemessen. 15

Außerdem wurden die vorstehend genannten Mischungen jeweils auf die Oberfläche eines Kupfer/laminiertes Glas/Epoxy-Substrates aufgedruckt und durch Erhitzen bei 150°C während 10 Minuten gehärtet. Die resultierenden Proben wurden einem thermischen Zyklustest unterworfen und bewertet. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. 20

Vergleichsbeispiel 3

Zum Vergleich wurde ein laminiertes Kondensator mit der Oberfläche eines Kupfer/laminiertes Glas/Epoxy-Substrates durch Löten bei Heizbedingungen von 220°C während 2 Minuten verbunden, und seine Kapazität, dielektrische Verlusttangente und Klebefestigkeit gemessen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

| | Beispiele | | | | | | | Vergleichsbeispiele | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 |
| Viskosität 25 °C (Pa.s) | 160 | 120 | 120 | 120 | 140 | 100 | 90 | 190 | 120 | - |
| Klebefestigkeit des Widerstands- elementes (kg) | 2,0 | 2,0 | 1,5 | 1,7 | 2,0 | 2,0 | 1,7 | 2,0 | 2,0 | - |
| Kondensator | | | | | | | | | | |
| Kapazität (pF) | 1,060 | 1,060 | 1,060 | 1,060 | 1,060 | 1,060 | 1,060 | 950 | 1,060 | 1,060 |
| tan δ (%) | 2,1 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,1 | 2,2 | 2,5 | 2,1 | 2,2 |
| Klebefestig- keit (kg) | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| Spez. Widerstand (Ω.cm) | | | | | | | | | | |
| Anfänglich | 3x10 ⁻³ | 6x10 ⁻³ | 8x10 ⁻³ | 1x10 ⁻³ | 1x10 ⁻² | 3x10 ⁻³ | 4x10 ⁻² | 1x10 ⁻¹ | 4x10 ⁻³ | - |
| Nach Stehenlassen bei hoher Temp. | 5x10 ⁻³ | 7x10 ⁻³ | 1x10 ⁻² | 2x10 ⁻³ | 2x10 ⁻² | 5x10 ⁻³ | 6x10 ⁻² | 5x10 ⁻¹ | 6x10 ⁻³ | - |
| Thermischer Zyklustest *2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | X |

(Anmerkung) *1 Nominal 1000 pF
 *2 O: Gut, X: Rißbildung

Aus Tabelle 2 ist es klar ersichtlich, daß unter Verwendung der erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Klebstoffe durch Verbinden der elektronischen Teile Schaltungen mit der gleichen Klebefestigkeit wie unter Verwendung von Lötmetall ausgebildet werden können. Außerdem tritt kein nachteiliger Effekt auf die Kapazität oder die dielektrische Verlusttangente des Kondensators auf.

Die erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Klebstoffe zeigen eine hervorragende Leitfähigkeit mit einem spezifischen Widerstand von 10⁻⁴ bis 10⁻² Ω.cm, und sogar nach Stehenlassen bei hoher Temperatur während

eines langen Zeitraums tritt keine signifikante Änderung im spezifischen Widerstand auf. Im Gegensatz dazu ist bei dem elektrisch leitenden Klebstoff des Vergleichsbeispiels 1 der spezifische Widerstand hoch und die leitenden Teilchen werden bei hoher Temperatur oxidiert, wodurch der Anstieg im spezifischen Widerstand nach dem Stehenlassen bei hoher Temperatur beträchtlich ist. Mit dem elektrisch leitenden Klebstoff des Vergleichsbeispiels 2 wird im thermischen Zyklustest eine Rißbildung verursacht.

5

Patentansprüche

1. Elektrischer leitender Klebstoff umfassend:

(A) leitfähige Teilchen mit einer Oberfläche aus mindestens einem Stoff ausgewählt aus Nickel und Nickel-Bor-Legierung, wobei die Oberfläche einer Oberflächenbehandlung mit einer Mischung aus einer Polyoxyalkylenphosphatverbindung und einem Polyoxyalkylenalkylamin oder Polyoxyalkylenalkenylamin oder einem Derivat davon unterworfen wurde;

(B) eine Epoxyverbindung, die eine Diglycidylepoxyverbindung als reaktiven Verdünner in einer Menge von 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxyverbindung, enthält; und

(C) einen Phenolharzhärter, der mindestens ein Harz ausgewählt aus einem Alkylresolphenolharz und Alkylnovolakphenolharz in einer Menge von 50 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die Gesamtmenge des Phenolharzhärters, enthält.

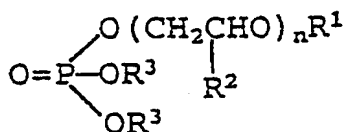
2. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Teilchen eine kugelförmige Gestalt mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 30 µm oder eine schuppenförmigen Gestalt mit einem mittleren langen und kurzen Durchmesser von 0,5 bis 30 µm besitzen.

3. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die leitenden Teilchen eine schuppenförmige Gestalt mit einem Seitenverhältnis von 10 bis 200 besitzen.

4. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die leitenden Teilchen mit schuppenförmiger Gestalt in einer Menge von 2 bis 65 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der leitenden Teilchen, enthalten sind.

5. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die leitenden Teilchen mit kugelförmiger Gestalt in einer Menge von 35 bis 98 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der leitenden Teilchen, enthalten sind.

6. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyoxyalkylenphosphatderivat durch die Formel dargestellt wird:

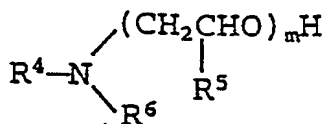


35

worin R¹ eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkylphenolgruppe, in der die Alkylgruppe 4 bis 12 Kohlenstoffatome besitzt, bedeutet; R² ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet; R³ ein Wasserstoffatom, eine Niederalkylgruppe oder eine (CH₂CHR²O)_nR¹-Kette bedeutet; und n eine Zahl ist, die eine Gesamtzahl der CH₂CHR²O-Einheiten von 2 bis 30 ergibt,

und das Polyoxyalkylenalkyl (oder alkenyl) amin dargestellt wird durch die Formel:

45



50

worin R⁴ eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe oder eine N-Alkylaminoalkylgruppe mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist; R⁵ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet; R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine (CH₂CHR⁵O)_mH-Kette bedeutet; und m eine Zahl ist, die eine Gesamtzahl der CH₂CHR⁵O-Einheiten von 4 bis 30 ergibt.

55

7. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyoxyalkylenphosphatderivat mindestens ein solches ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis (POE(3)lauryl ether)phosphorsäure, Bis(POE(5)lauryl ether)phosphorsäure, Tris(POE(7)tridecylether) phosphorsäure, POE(5)octyletherphosphorsäure, Tris (POE(8)steryl ether)phosphorsäure, Bis (POE(2)POP(6)stearyl ether)phosphorsäure, Bis (POE(5)oleylether)phosphorsäure, Bis (POE(6)octylphenylether)phosphorsäure, Bis (POE(4)nonylphenylether)phosphorsäure und Bis (POP(2)octylphenylether)phosphorsäure, worin POE Polyoxyethylen und POP Polyoxypropylen bedeutet; und das Polyoxyalkylenalkyl (oder alkenyl)amin mindestens ein solches ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus POE(5)laurylamin, POE(10)laurylamin, POE(7)octylamin, POE(5)stearylamin, POE(10)stearylamin, DiPOE(15)stearylamin, POP(5)stearylamin, POE(5)oleylamin, POE(15)oleylamin, POP(5)oleylamin, DiPOE(6)laurylpropylenamin, DiPOE(8)stearylpropylenamin, worin POE und POP die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen.

60

65

8. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) in einer Menge von 65 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des elektrisch leitenden Klebstoffes, enthalten ist.

9. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diglycidylepoxyverbindung der Komponente (B) mindestens eine solche ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglycoldiglycidylether, Poly(2-hydroxypropylen) glycoldiglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether, 1,4-Cyclohexandimethanoldiglycidylether und 1,3-Bis(3-glycidylpropyl)-1,1,3,3-tetraemthylidisiloxan.

10. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B), die von der Diglycidylepoxyverbindung verschieden ist, mindestens eine solche ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A-Epoxyharz, Bisphenol F-Epoxyharz, Novolakepoxyharz und alicyclischem Epoxyharz, von denen jedes bei Normaltemperatur in flüssigem Zustand vorliegt.

11. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (C) mindestens eine solche ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylresolphenolharz mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 oder mehr und mit 1 bis 18 Alkylkohlenstoffatomen oder Alkylnovolackphenolharz mit 1 bis 18 Alkylkohlenstoffatomen.

12. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der Komponenten (B) und (C) 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des elektrisch leitenden Klebstoffes, beträgt.

13. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der Komponenten (B) und (C) 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des elektrisch leitenden Klebstoffes, beträgt.

14. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Komponente (B) und Komponente (C) im Bereich von 4 : 1 zu 1 : 4 liegt.

15. Elektrisch leitender Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Komponente (B) und Komponente (C) im Bereich von 4 : 1 zu 1 : 1 liegt.

16. Schaltung umfassend ein Halbleiterelement, Chips und getrennte Teile, oder eine Kombination davon, die unter Verwendung des elektrisch leitenden Klebers gemäß Anspruch 1 auf eine Leiterplatte aufgeklebt sind.